



Europäisches Patentamt

⑯ European Patent Office

Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 078 249**
B1

⑯

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
28.10.87

⑯ Int. Cl. 4: **C 10 L 1/10, C 10 L 1/14**

⑯ Anmeldenummer: **82890134.8**

⑯ Anmeldetag: **24.09.82**

⑯ Zusatz mit verbrennungsfördernder und rasshemmender Wirkung zu Heizölen, Diesekraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen sowie flüssige Brenn- und Treibstoffe.

⑯ Priorität: **12.10.81 AT 4379/81**

⑯ Patentinhaber: **Lang & Co., chemisch-technische Produkte Kommanditgesellschaft, Herzog Friedrichplatz 1, A-3001 Mauerbach/Wien (AT)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.83 Patentblatt 83/18

⑯ Erfinder: **Kaes, Gertrude, Dipl.-Ing., Kohlmarkt 1, A-1010 Wien (AT)**

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.10.87 Patentblatt 87/44

⑯ Vertreter: **Puchberger, Rolf, Dipl. Ing. et al, Patentanwälte, Dipl. Ing. Georg Puchberger Dipl. Ing. Rolf Puchberger Dipl. Ing. Peter Puchberger Singerstrasse 13 Postfach 55, A-1010 Wien (AT)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
**DE - A - 2 412 598
FR - A - 1 282 216
GB - A - 800 445
US - A - 2 622 671
US - A - 2 639 227
US - A - 2 697 033**

EP 0 078 249 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Zusatz mit verbrennungsfördernder und russhemmender Wirkung zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen, insbesondere mit Siedende bei Normaldruck von über 300 °C, wobei der Zusatz ein oder mehrere verbrennungskatalytisch wirksame öllösliche und/oder öldispersierbare Verbindungen von Übergangsmetallen wie Eisen, Mangan, Molybdän, Kobalt, Nickel oder Kupfer, und/oder Erdalkalien, und ein oder mehrere Inhibitoren gegen Polymerisation und Oxidation von Kohlenwasserstoffen enthält. Weiters betrifft die Erfindung flüssige Brenn- und Treibstoffe mit einem solchen Zusatz.

Durch die Erhöhung der Rohölpreise in den Jahren seit 1973 wurde die bestmögliche Verbrennung und Ausnützung des Wärmeinhaltes von Heizölen und Dieselkraftstoffen zu einer wirtschaftlichen Notwendigkeit. Auch der Umweltschutz ist ein immer wichtigeres Anliegen der Bevölkerung geworden. Die Vermeldung von Russ- und Rauchbildung bei Verbrennungsvorgängen mit geringstmöglichen Luftüberschuss kommt beiden vorgenannten Forderungen entgegen, nämlich Erhöhung der Wirtschaftlichkeit sowie Vermeidung von Umweltschäden und Belästigungen.

Es ist bekannt, dass der Luftüberschuss einer der wesentlichsten Faktoren ist, welcher den Wärmeirkungsgrad einer Verbrennungsanlage beeinflusst. Je mehr überschüssige Luft unnötig aufgeheizt wird, desto grösser sind die Abwärmeverluste. Durch die Minimierung des Luftüberschusses werden die Verluste an nutzbarer Wärme verringert, wobei jedoch gleichzeitig die Tendenz zur erhöhten Russbildung verstärkt wird. Diese Bildung von unvollständig verbrannten, kohlenstoffangereicherten festen Partikeln beeinträchtigt den Wärmeübergang auf den Übertragungsflächen sowie die Dynamik des Abgassystems.

Die Russablagerungen, welche infolge ihrer grossen Oberfläche auch saure Anteile, insbesondere Schwefelsäure adsorbiieren, bewirken auch erhöhte Korrosionen und damit Materialverluste im Abgassystem solcher Anlagen.

Die Verschlechterung der Wärmeausbeute bei Russbildung nimmt mit der Zeit zu, da sich die Belagsbildung, Korrosion etc. laufend verstärkt. Bei einer Untersuchung von über 100 000 Brennereinheiten in einer Grossstadt hat sich gezeigt, dass die Abnahme des Betriebswirkungsgrades während einer Heizperiode durchschnittlich 10 Relativprozent betrug. Laufende Reinigungen solcher Heizanlagen wären daher notwendig, was jedoch nicht nur kostenaufwendig ist, sondern auch nicht immer zum erwünschten Erfolg führt. Durch Abnutzung der Brenner und auch durch Witterungseinflüsse (Sturm, Niederdruckperioden etc.) kann die Russbildung durch unvollständige Verbrennung sehr bald auch nach erfolgter Reinigung wieder einsetzen. Es wurde daher besonders in den letzten Jahren intensiv untersucht, welche Möglichkeiten bestehen, um durch chemi-

sche Zusätze eine vollständigere Verbrennung ohne unnötigen Luftüberschuss zu erzielen.

Bei der Verbrennung von Heizölen und Dieselkraftstoffen wird üblicherweise (ausser bei kleinen Vergaserbrennern) das Öl in Form von möglichst fein verteilten Tröpfchen in die Verbrennungszone eingesprühnt. Die einzelnen Tröpfchen werden in dieser heissen Zone rasch aufgeheizt und zumindest teilweise verdampft. Rund um die Tröpfchen mischen sich diese verdampften Kohlenwasserstoffe mit dem Luftsauerstoff und erhalten die Flammenbildung, wobei sich die entsprechenden Verbrennungsprodukte bilden. Während diese Tröpfchen die Verbrennungszone durchwandern, verringert sich laufend ihre Grösse bis die flüchtigen Bestandteile verdampft (und verbrannt) sind. Je nach der Zusammensetzung der einzelnen Brenn- und Treibstoffe verbleibt ein kleiner oder grösserer Rest an nichtflüchtigen Bestandteilen, welche aus hochpolymeren organischen Verbindungen, Kohlenstoff und Verunreinigungen bestehen. Bei der starken Erhitzung von Kohlenwasserstoffen tritt Krackung derselben ein, wobei grössere Moleküle in kleinere aufgespalten werden. Hierbei bilden sich leichtere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff etc. sowie reaktionsfreudige ungesättigte Verbindungen, welche weiter polymerisieren können. Diese teerigen Rückstände bis zu Kohlenstoff selbst verbrennen im Gegensatz zu Wasserstoff und den leichten Kohlenwasserstoffen wesentlich schwerer und oft auch unvollständig. Infolge der langsameren Oxydation dieser Rückstände durch den Luftsauerstoff genügt die Zeitspanne in der heissen Verbrennungszone nicht zur vollständigen, rückstandsfreien Verbrennung.

Der Ablauf des Verbrennungsvorganges wird durch den maskierenden Effekt, welchen der Ölnebel auf die Wärmeübertragung ausübt sowie durch die Verringerung des Sauerstoffgehaltes in der unmittelbaren Umgebung der verbrennenden Öltröpfchen noch weiter verzögert. Während der Zeitspanne, in welcher die Aufheizung der Öltröpfchen und Verdampfung der leichten Anteile stattfindet, wird die Polymerisation und Pyrolyse in dem verbliebenen Ölanteil entsprechend gefördert.

Der Ablauf oben beschriebener chemischer Reaktionen wird bei Temperaturen von über 300 °C stark beschleunigt, so dass daher die Brennstoffanteile mit darüberliegendem Siedebereich solch einer Polymerisation während der Verbrennung stärker ausgesetzt sind. Sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch aus Gründen der Verfügbarkeit werden auch extra leichte Heizöle und Dieselkraftstoffe bei der Herstellung so geschnitten, dass die über 300 °C bei Normaldruck siedenden Anteile immer grösser werden. Wenn man früher bei den vorgenannten Produkten je nach saisonaler Qualität ein Siedende von 320/350 °C vorsah, liegt dieses derzeit häufig bereits bei 380 °C. Durch die sprunghafte Entwicklung beim Bau und Einsatz von Konversionsanlagen zur Umwandlung von Rückständen in leichtere Produkte steigt der Anteil der ungesättigten und damit auch ther-

misch unstabileren Moleküle in den marktüblichen Mitteldestillaten weiter an. Diese verstärkt zur Polymerisation neigenden Anteile bilden daher auch eine Quelle höherer Russbildung.

Beide Tendenzen, nämlich höheres Siedende und mehr ungesättigte Anteile, welche sich in den nächsten Jahren noch weiter verstärken werden, erschweren die vollständige Verbrennung bei möglichst nahstöchiometrischen Luftmengen. Um hier Abhilfe zu schaffen, werden seit längerer Zeit chemische Zusätze ge- und untersucht, um die Verbrennung von Heizölen und Diesalkraftstoffen katalytisch zu begünstigen, d.h. eine vollständige Verbrennung in einer möglichst kurzen Zeitspanne bzw. bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen.

Es ist bekannt, dass als verbrennungsfördernde Zusätze metallorganische, organische und anorganische Verbindungen dienen können. So haben sich metallorganische Verbindungen als Verbrennungskatalysatoren von Kohlenwasserstoffen in bestimmten Fällen als günstig erwiesen, da diese einerseits in öllöslicher/öldispersierbarer Form feinstverteilt in Lösung/Dispersion gebracht werden können und andererseits Verbindungen der Übergangs- und/oder Erdalkalimetalle gute Wirkungen als Verbrennungskatalysatoren gezeigt haben.

Eine Hypothese der Wirkung von Erdalkalien (Calzium, Strontium, Barium) und wahrscheinlich auch von Molybdän als Verbrennungsförderer ist die Gasphasekatalyse zur Aufspaltung von Wasserstoff- und Wassermolekülen auf Wasserstoffatome. Letztere reagieren rasch mit dem vorhandenen Wasserdampf unter Bildung von Hydroxyd-Radikalen, welche mit dem Kohlenstoff des Russes reagieren. Die Übergangsmetalle hingegen dürfen als Metallocyde wirksam werden und die Bildung von CO und CO₂ aus Kohlenstoff in der bereits wieder kühleren Zone der Verbrennung, wo auch ein höheres Sauerstoffanbot vorliegt, beschleunigen. Es ist bekannt und messbar, dass die Verbrennung von Kohlenstoff (Russ) bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann, wenn Katalysatoren der Übergangsmetalle in geeigneter Form anwesend sind. Die gleichzeitige Verwendung von Erdalkali- und Übergangsmetallen hat sich bei der Verbrennung als vorteilhaft erwiesen, da die beiden Gruppen nacheinander in der heißeren Zone sowie anschliessend bereits wieder kälteren, aber sauerstoffreicherem ihre katalytische Wirkung entfalten können.

Der Zusatz von rein organischen Verbindungen (ohne Metallgehalt) wurde ebenfalls seit langem untersucht, hat jedoch bei Zugabe in den üblichen kleinen Additivmengen keine wesentliche verbrennungsfördernde Wirkung gebracht. So wurden Alkohole, Phenole, Ester, niedrige Aromaten, Hydrazinderivate, organische Amine, Naphten- und Carbonsäuren ohne Änderung der Verbrennung bzw. Beeinflussung der Rauchbildung getestet.

Ein weiteres Problem beim Einsatz von Heizölen und Diesalkraftstoffen (aus Erd- oder Synthesenölen) stellt die Stabilisierung derselben bei der

Lagerung dar. Es soll hierbei erreicht werden, dass sich die Anwendungseigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe im Laufe der Zeit nicht durch Oxidation und Polymerisation verschlechtern. Zu diesem Zwecke können Inhibitoren zugesetzt werden, welche vor allem bei Vergaserkraftstoffen und Schmierölen in der Praxis breite Anwendung finden, jedoch auch bei Heizölen und Diesalkraftstoffen eingesetzt werden können, siehe dazu weiter unten.

Ein besonderes Lagerproblem ergibt sich bei Produkten, welche metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle enthalten, wie insbesondere Kupfer-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen, da diese die Alterung besonders bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschleunigen. Es hat sich auch gezeigt, dass eine Alterungsverschlechterung sogar bei Anwesenheit dieser Metalle in Komplexform eintreten kann, wie z.B. bei Additivierung von Mitteldestillaten und schweren Heizölen mit Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (abgekürzt MMT) oder Dicyclopentadienyleisen (Ferrocen). Eine bekannte Kurzmethode zur Bestimmung der Stabilität von Mitteldestillaten stellt der beschleunigte Stabilitätstest (auch EDM-Dieseltest, Union Pacific oder Nalco sowie Du Pont Test) bei 149 °C (300° Fahrenheit) dar. Dieser Test bestimmt die relative Stabilität von Mitteldestillaten unter kurzezeitigen Alterungsbedingungen bei hoher Temperatur und Lufzutritt. Das Verfahren besteht darin, dass die Destillatprobe bei 149 °C (300° Fahrenheit) 90 Minuten lang unter Lufzutritt gealtert wird und die gebildeten Rückstände abfiltriert werden. Der Filterbelag wird je nach Stärke und Farbe mit Zahlen von 1-20 bewertet und ergibt einen Vergleich der Alterungsstabilität der getesteten Destillate. Je niedriger die Bewertungszahl, desto stabiler ist das Destillat, wobei meist eine Zahl bis zu maximal 7 als noch befriedigend angesehen wird. Zusätzlich zu der Filterbewertung wird auch noch die Farbe des Destillates nach ASTM (D - 1500 - 58 T) vor und nach der Alterung bestimmt, welche ebenfalls eine relative Bewertung der Stabilität zulässt.

Die Anwendung dieses Tests zeigte wesentliche Erhöhungen der Bewertungszahlen nach der Alterung, wenn Kupfer-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisenverbindungen (wie z.B. Naphtenate, Octoate, Sulfonate, aber auch Komplexverbindungen) den Mitteldestillaten zugesetzt wurden. Es ergaben sich Erhöhungen um mehrere Punkte – je nach der Zusammensetzung des Mitteldestillates – bei einem Gehalt an obigen Metallen von 10-25 Teile per Million Teile Kohlenwasserstoff (ppm).

In der Praxis werden bei der Rückführung von überschüssigem Heizöl vom Brenner in den Tank diese Heizstoffe einer höheren als üblichen Lagertemperatur ausgesetzt, was die Polymerisations- und Oxidationsneigung weiter erhöht und oft stark beschleunigt und somit eine Qualitätsverschlechterung der Heizöle bewirkt.

Es zeigt sich daher, dass nach bisherigem Stand der Technik die Verbrennung durch katalytisch wirkende öllösliche und/oder öldispersierbare Metallverbindungen wohl verbessert werden

kann, dies aber gleichzeitig mit dem Nachteil einer erhöhten Alterung der damit behandelten Heizöle und Dieselkraftstoffe verbunden ist. Es wird dadurch in vielen Fällen der wirtschaftliche Vorteil der Verbrennungsförderung wieder zu nichts gemacht und in noch grössere Nachteile, wie Brenner- und Leitungsverlegungen umgewandelt.

Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren sind per se bekannt und werden bei einer breiten Anzahl von Produkten, wie z.B. Nahrungsmittel, Kosmetika, Kunststoffen, Kautschuk und auch bei Mineralölprodukten verwendet. Es hat sich gezeigt, dass diese Inhibitoren bei den hier zur Debatte stehenden Produkten zur Verbrennungsförderung weitgehend unwirksam sind. Bei Mineralöldestillaten und Rückstandsölen wurden auch spezifisch dafür bestimmte Inhibitoren verwendet, um die Lagerstabilität zu verbessern. Alle diese bekannten Oxydations- und Polymerisations-Inhibitoren wurden bisher zur Stabilisierung der Produkte bei üblichen Lagertemperaturen eingesetzt. Eine Temperaturbeanspruchung dieser Heizöl- und Dieselkraftstoff-Inhibitoren von über 150 °C ist dabei nicht vorgesehen worden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Zusatz für Heizöle und Dieselkraftstoffe und sonstige flüssige Brenn- und Treibstoffe vorzusehen, welcher die Polymerisation bei Temperaturen von insbesondere 300 °C und darüber behindert. Wie bereits ausgeführt, tritt eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von über 300 °C ein, wobei die Polymerisationsneigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch die Anwesenheit von Metallverbindungen, insbesondere der Übergangsgruppe noch weiter wesentlich begünstigt wird. Es liegt daher ein besonderes Interesse vor, gerade diese Hochtemperaturreaktionen zu behindern, da sie zur verstärkten Bildung von unverbranntem Kohlenstoff und hochmolekularen teerigen Kohlenwasserstoffverbindungen (enthaltend meist auch polycyclische Aromaten) führen, welche canzerogene Eigenschaften aufweisen können.

Um eine Polymerisationsbehinderung auch bei Temperaturen von 300 °C und darüber ausüben zu können, dürfen sich die hierzu verwendeten Inhibitoren bei dieser Temperatur bei Normaldruck weder zersetzen noch verdampfen (Siedepunkt oder Sublimierung über 300 °C). Dadurch können die für die Stabilisierung von Heizölen und Destillaten bereits bekannten Antioxydations- und Antipolymerisationsmittel für die vorliegenden Ziele nicht verwendet werden, da sie diese Bedingungen nicht erfüllen. So werden vielfach zur Lagerstabilisierung von Leicht- und Mitteldestillaten 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT), sterisch gehinderte Xylenole und Trimethylphenole, butylierte Hydroxyanisole (BHA), Mono-tert-butyl-hydrochinon (TBHQ), para-Cresole und aromatische Amine verwendet. Diese Inhibitoren sind nur für Temperaturbereiche bis zu etwa 150 °C geeignet.

Für Kunststoffe, Schmieröle und Asphalte sind zur Stabilisierung derselben schon Oxydations-

und Polymerisationsinhibitoren eingesetzt worden, die auch für höhere Temperaturbelastungen bestimmt sind. Ein für hitzebeständige Gummiartikel bekanntes Alterungsschutzmittel ist z.B. das Zinksalz des 2-Mercapto-benzimidazols. Dieser Inhibitor wird aber ebenfalls bei Temperaturen von 300 °C zersetzt und ist für höhere Temperaturen nicht geeignet.

Der US-A-2 697 033 ist als bekannt zu entnehmen, Ölen zur Lagerstabilisierung Zn-Dizylohexyldithiophosphat und Ca-Petroleumulfonat beizumengen. Allerdings ist das thermisch-oxydative Zersetzungsvorverhalten des Zn-Dizylohexyldithiophosphats so ungünstig, dass die Inhibitorfunktion nicht erfüllt wird. Der Zersetzungsbereich liegt bei Normaldruck, bei 10^6 Pa und bei 5×10^8 Pa weit unter 300 °C.

In der französischen Veröffentlichung A 1 282 216 werden C_{8-12} -Alkylphenole beschrieben, welche zur Herstellung öllöslicher Erdalkalialze dienen. Es muss sich dabei selbstverständlich um reaktionsfähige Phenole, bevorzugt Monoalkylphenole, handeln, die demzufolge als Oxydations- und Polymerisationsinhibitoren ungeeignet sind. Octyl- bis Dodecylphenole weisen bei 300 °C einen Dampfdruck in der Größenordnung von 101 000 Pa auf, was bedeutet, dass sie vollständig oder zu einem beträchtlichen Teil bei dieser Temperatur verdampfen und daher zur polymerisationsbehindernden Katalyse bei dieser Temperatur ungeeignet sind.

Die GB-A-800 445 zeigt die Verwendung von Mg-Naphtenat und feuerfesten Oxiden, wie z.B. Siliciumoxid. Derartige Mischungen sind aber mit Nachteilen behaftet und nicht geeignet, die gewünschte Wirkung hervorzubringen.

Gemäß vorliegender Erfindung ist der Zusatz mit verbrennungsfördernder und rauschhemmender Wirkung zu Heizölen, Dieselkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen dadurch gekennzeichnet, dass die verbrennungskatalytisch wirksamen öllöslichen und/oder öldispersierbaren Verbindungen von Erdalkalien solche des Calciums, Strontiums und/oder Bariums sind und dass als Inhibitor ein Oxydations- und Polymerisationsinhibitor auf Basis sterisch behinderter hitzebestabiler Alkylphenole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 280 oder auf Basis von N-Phenylnaphtylamin (Molgewicht 219) enthalten ist, wobei der Inhibitor eine Hitzebeständigkeit aufweist, so dass er infolge seines Dampfdruckes und/oder seiner Zersetzungstemperatur zumindest kurzzeitig bei Normaldruck Temperaturen von 300 °C und darüber ohne Verlust seiner polymerisationsbehindernden Wirkung aussetzbar ist. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis Metall : Inhibitor = 1 : 0,1 bis 10.

Erfindungsgemäß flüssige Brenn- und Treibstoffe, insbesondere solche mit Siedeende bei Normaldruck von über 300 °C, wie Heizöle und Dieselkraftstoffe, sind dadurch gekennzeichnet, dass sie den zuvor beschriebenen Zusatz enthalten. Der Metallgehalt in dem flüssigen Brenn- und Treibstoff kann erfindungsgemäß 0,1 bis 1000 Ge-

wichtsteile per Million Gewichtsteile der genannten Brenn- und Treibstoffe betragen.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz wird einerseits die Lagerfähigkeit der genannten Brennstoffe verbessert und andererseits werden auch die vorbeschriebenen Polymerisationen, welche bei Temperaturen von über 300 °C gewaltig beschleunigt werden, wirksam inhibiert. Gleichzeitig wird der Vorteil einer vollständigeren Verbrennung auch bei geringerem Luftüberschuss erreicht. Dies ist um so wichtiger, als der vorgenannte Trend zur Verwendung von schwereren Schnitten und Produkten aus Konversionsanlagen, insbesondere katalytischen und thermischen Krackern sowie Verkokungsanlagen, bei Heizölen und Dieselkraftstoffen ständig zunimmt.

Die gemäss vorliegender Erfindung eingesetzten Polymerisationsinhibitoren sind auch bei Temperaturen von über 300 °C wirksam. Sie sind bei solchen Hitzeeinwirkungen nicht nur so lange thermisch stabil, als das zu verbrennende Kohlenwasserstofftröpfchen die Verbrennungszone durchwandert, sondern sie üben auch vorteilhaftweise bei den üblichen normalen Lagertemperaturen einen wirksamen Oxydationsschutz für Heizöle und Dieselkraftstoffe aus. Solche Inhibitoren sind hochsiedende Phenole mit längerkettigen, sterisch hindernden Alkylgruppen wie z.B. Nonyle. Auch die höhermolekulare organische Aminverbindung N-Phenyl-2-napthylamin, erfüllt die vorliegende Bedingung. In der Praxis ist selbstverständlich stets auf etwaige cancerogene Wirkungen zu achten und die gesundheitsunschädlichen Zusätze müssen vorgezogen werden, obwohl normalerweise Heizöle und Dieselkraftstoffe weder mit der Haut noch mit Nahrung in Berührung kommen sollten.

Inhibitoren auf der Basis hochalkylierter oder polymerer sterisch behinderter Phenolverbindungen haben sich als besonders wirtschaftlich herausgestellt und bringen in vorteilhafter Weise auch keinerlei Schadstoffverhöhungungen durch SO₂/SO₃ oder Stickoxyde, Phosphorverbindungen etc. im Abgas.

30	Gew.-% öllösliches Bariumpetrosulfonat/öldispersierbares Bariumcarbonat mit einem Gesamtgehalt von	4,2 Gew.-% Ba
40	Gew.-% öllösliches Calciumpetrosulfonat/öldispersierbares Calciumcarbonat mit einem Gesamtgehalt von	4,88 Gew.-% Ca
6	Gew.-% alkyliertes sterisch gehindertes Phenol mit einem Mol-Gewicht von 280 und einem Dampfdruck von 3600 Pa (270 Torr) bei 300 °C	6,0 Gew.-%
24	Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 230 °C und Flammpunkt P.M. von 60 °C	

100 % Additiv gemäss vorliegender Erfindung

Beispiel 2

Extraleichtes helles Heizöl mit nachstehenden Analysedaten wird mit und ohne Zusatz gemäss Erfindung in einem Vossmann, Duo Parola-E, Stahlheizkessel mit einem Weishaupt Ölfeuerung Typ WL 2/3 bei einer Wärmeleistung von max. 81 kW verbrannt.

Die nachstehenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

Beispiel 1

Dunkles Heizöl mit den nachstehenden Analysedaten wird mit und ohne Zusatz gemäss dieser Erfindung in einem Pieren Kessel mit Olymp 8D und Unitherm mat 5 Brennern verheizt.

5	Spez. Gewicht bei 15 °C	0,920 g/ml
10	Flammpunkt P.M.	120 °C
	Stockpunkt	-15 °C
	Viskosität bei 50 °C	$20,4 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ (20,4 cst)
15	Gesamtschwefel	0,92 Gew.-%
	Verkokungsrückstand und	
	Conradson	4,2 Gew.-%
	Aschegehalt	0,05 Gew.-%
	Wassergehalt	0,2 Gew.-%
20	Unterer Heizwert	41 750 kJ/kg

Bei der Verbrennung dieses nichtadditivierten Heizöles mit dem Olymp-Brenner betrug die Russzahl nach Bacharach 3 bei einer Luftzahl von 1,4. Beim Unitherm-Brenner wurde bei gleicher Luftzahl eine Russzahl von 3,3 gemessen. Die Kesselwirkungsgrade, gemessen mit der Wärmemessenrichtung betrugen 76,0-76,3% bzw. 75,8-76,2% bei den genannten Brennern.

Durch Zugabe von 1 Gewichtsteil eines Additivs nachstehender Zusammensetzung zu 1000 Gewichtsteilen dieses dunklen Heizöles verbesserte sich bei gleicher Luftzahl (1,4) die Russzahl beim Olymp-Brenner auf 1,5 und beim Unitherm-Brenner sogar auf 1,2. Die Kesselwirkungsgrade des additivierten Heizöles wurden bei Verwendung der gleichen Wärmemessenrichtung mit 79,5-80,0% (Olymp-Brenner) bzw. 82,0-83,0% (Unitherm-Brenner) festgestellt. Der mittlere Wirkungsgradgewinn betrug durch die Additivierung 3,6 bzw. 6,5%.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemässen Additivs war:

45		
30	Gew.-% öllösliches Bariumpetrosulfonat/öldispersierbares Bariumcarbonat mit einem Gesamtgehalt von	4,2 Gew.-% Ba
40	Gew.-% öllösliches Calciumpetrosulfonat/öldispersierbares Calciumcarbonat mit einem Gesamtgehalt von	4,88 Gew.-% Ca
6	Gew.-% alkyliertes sterisch gehindertes Phenol mit einem Mol-Gewicht von 280 und einem Dampfdruck von 3600 Pa (270 Torr) bei 300 °C	6,0 Gew.-%
24	Gew.-% aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 230 °C und Flammpunkt P.M. von 60 °C	

60	Spez. Gewicht bei 15 °C	0,835 g/ml
	Viskosität	$4,8 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ (4,8 cst)
	Flammpunkt A.P.	70 °C
	Schwefel	0,38 Gew.-%
	Stockpunkt	-5 °C
65	Unterer Heizwert	43 076 kJ/kg

Bei der Verbrennung dieses Mitteldestillates ohne Additiv wurde bei einem Abgasgehalt von 12,3–12,4% CO₂, 16,4% CO₂ + O₂, unter 0,01% CO eine Russziffer nach Bacharach von 2,9–32, festgestellt. Bei 12,6% CO₂, 16,1–16,2% CO₂ + O₂, unter 0,01% CO in den Rauchgasen betrug die Russziffer 4.

Durch Zugabe eines Additivs nachstehender Zusammensetzung im Verhältnis von 1 Gew.Teil Zusatz zu 2500 Gew.Teil extraleichtes Heizöl wurde bei analogen Verbrennungsbedingungen die Russzahl bei 12,3–12,4% CO₂ und 16,4% CO₂ + O₂, unter 0,01% CO im Abgas auf durchschnittlich 1,06 reduziert, d.h. um 2 Punkte verbessert. Bei 12,6% CO₂, 16,1–16,2% CO₂ + O₂, unter 0,01% CO im Rauchgas betrug die Russzahl im Mittelwert 1,63, d.h. eine Verbesserung von ca. 2,4 Punkten.

Im Additiv waren enthalten:

Bariumpetrosulfonat/Bariumcarbonat mit einem Gesamtgehalt von 3,35 Gew.-% Ba Ferrocen mit einem Gesamtgehalt von 2,10 Gew.-% Fe Alkyliertes sterisch gehindertes Phenol mit einem Mol-Gewicht von 280 und einem Dampfdruck von (36 000 Pa) 270 Torr bei 300°C 5,00 Gew.-% Aromatische Lösungsmittel auf 100%

Beispiel 3

Gasöl mit nachfolgenden Analysedaten wurden unter den Bedingungen des Beispiels 2 mit und ohne Additiv verbrannt.

Spez. Gewicht bei 15°C	0,845 g/ml
Flammpunkt P.M.	65°C
Cold Filter Plugging Point	– 18°C
Viskosität bei 20°C	5,1 × 10 ⁶ m ² /s (5,1 cst)
Gesamtschwefel	0,25 Gew.-%
Dieselindex	52
Siedeverlauf bis 350°C	92 Vol.-%

Dieses Gasöl entspricht den europäischen Vorschriften zum Einsatz als Dieselkraftstoff.

Dem Gasöl wurden folgende erfindungsgemäße Additive zugegeben, wobei alkyliertes Phenol gemäss Beispiel 1 und 2, sterisch gehinderte tert-nonyl-Cresole, N-Phenyl-2-napthylamine und andere hochverdampfende Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren mit einem Siedepunkt (Siedebereich) von über 300°C bei Normaldruck erhalten waren. Die Zugabe des fertigen Additivs erfolgte jeweils mit 1 Gew.Teil Zusatz zu 2000 Gew.Teil Gasöl. Bei den nachfolgenden Metallgehalten im erfindungsgemäßen Zusatz wurden folgende Russzahlverbesserungen erzielt:

30

Metallgehalte	Polymerisationsinhibitor gemäss Erfindung	Russzahlverringerung (nach Bacharach)
a) 4,23 Gew.-% Ba	5 Gew.-%	– 1,6 Punkte
b) 3,36 Gew.-% Ca und 0,72 Gew.-% Ba	5 Gew.-%	– 1,5 Punkte
c) 3,81 Gew.-% Ba und 1,2 Gew.-% Fe	5 Gew.-%	– 2,0 Punkte
d) 7,05 Gew.-% Ba	5 Gew.-%	– 1,9 Punkte
e) 5,19 Gew.-% Ba und 4,48 Gew.-% Ca	5 Gew.-%	– 2,0 Punkte
f) 6,35 Gew.-% Ba und 1 Gew.-% Fe	5 Gew.-%	– 2,7 Punkte
g) 3,38 Gew.-% Fe	5 Gew.-%	– 2,0 Punkte
h) 3,05 Gew.-% Cu	5 Gew.-%	– 2,2 Punkte
i) 4,8 Gew.-% Co	5 Gew.-%	– 2,8 Punkte
j) 5,0 Gew.-% Mn	5 Gew.-%	– 2,5 Punkte

Es ist deutlich erkennbar, dass alle Additivkombinationen die vollständigere Verbrennung wesentlich begünstigen und die ursprünglichen Russzahlen von 3–4 drastisch – teilweise auf unter 1 – reduziert werden konnten. Hierdurch können russärmere Verbrennungsbedingungen auch bei verringertem Luftüberschuss mit entsprechender Verbesserung des Wärmewirkungsgrades erzielt werden.

Beispiel 4

Die erfindungsgemäßen Polymerisations- und Oxydationsinhibitoren mit Temperaturbeständigkeit von über 300°C ergeben auch sehr gute Alterungsschutzwirkungen bei niedrigeren (Lager-)Temperaturen. Es wurde ein Coker-Gasöl mit folgenden Analysedaten eingesetzt:

Spez. Gewicht bei 15°C	0,858 g/ml
Flammpunkt P.M.	62°C
Schwefelgehalt	0,38 Gew.-%
Pour Point	– 12°C
Viskosität bei 20°C	3,5 × 10 ⁶ m ² /s (3,5 cst)
Ungelöste Stoffe	150 mg/kg

Dieses Coker-Gasöl (ohne Additiv) wurde dem eingangs beschriebenen beschleunigten Alterungstext bei 149°C (300° Fahrenheit) 90 Minuten unterworfen. Die Farbzahl ergab 9. Bei Anwesenheit von Ferrocen in einer solchen Menge, dass der Fe-Gehalt im Produkt 15 ppm betrug, wurde bei gleicher beschleunigter Alterung die Farbzahl auf 14, bei Anwesenheit von 15 ppm Mangan (aus MMT) auf 16 und bei 15 ppm Kupfer (aus Kupfernaphthenat) auf 18 erhöht.

Durch Zugabe erfundungsgemässer Additive mit jeweils 3 Gew.-% Eisen (einmal aus Ferrocen, das andere Mal aus Eisennaphthenat) sowie 6 Gew.-% alkylierte Phenole gemäss Beispiel 1 und 2 als Inhibitor, Rest auf 100% Schwerpetroleumsschnitt, im Verhältnis von 1 Gew.Teil Additiv auf 1000 Gew.Teile Coker-Gasöl wurde für den Vergleichstest mit dem erfundungsgemässen Zusatz wiederum ein Fe-Gehalt von 15 ppm im Produkt eingestellt. Der gleiche beschleunigte Alterungstest wie zuvor ergab bei diesen additivierten Coker-Gasölen Farbzahlen von 3-4.

Bei Verschärfung der Alterungsbedingungen auf die doppelte Einsatzzeit 180 Minuten bei 149 °C (300° Fahrenheit) wurden Farbzahlen von 5 gefunden. Es zeigte sich, dass durch Verwendung der erfundungsgemässen Zusätze auch bei Mitteldestillaten aus thermischer Konversion die gewünschte Alterungszahl von unter 7 erreicht werden konnte.

Beispiel 5

Das im Beispiel 4 beschriebene nichtadditivierte Coker-Gasöl wurde in Lastkraftwagen als Diesalkraftstoff verwendet. Ein praktischer Betrieb dieser Kraftfahrzeuge war mit dem Produkt jedoch nicht möglich, da diese Dieselmotore nicht nur bei Vollast, sondern auch im Normalbetrieb sehr starke und unzumutbare Rauchentwicklungen zeigten, was durch den hohen Gehalt an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedingt sein dürfte.

Ein erfundungsgemässes Additiv, bestehend aus 15 Gew.-% MMT, 20 Gew.-% alkylierte Phenole gemäss Beispiel 1 und 2 und 65 Gew.-% paraffinbaschem Petroleum wurde im Verhältnis von 1 Gew.Teil Additiv zu 700 Gew.Teilen Coker-Gasöl zugegeben. Der Mangangehalt betrug 52,8 ppm, der an hochsiedenden alkylierten Phenolen 28,6 ppm im Coker-Gasöl. Die Rauchentwicklung der damit betriebenen Dieselmotore wurde drastisch reduziert und betrug durchschnittlich 20 Hartridge Einheiten. Die Rückstände in den Verbrennungszylindern der damit betriebenen Motoren waren auch bei mehrmonatlicher Verwendung vernachlässigbar und die Einspritzung in ausgezeichnetem Zustand.

Beispiel 6

Rückstandsheizöle enthaltend schwere Anteile aus Visbreakern hatten folgende Analysedaten:

Spez. Gewicht bei 15 °C 0,995 g/ml
Viskosität bei 50 °C 152×10^6 m²/s
(20° Engler)

Flammpunkt 160 °C

Verkokungsrückstand

nach Conradson 14 Gew.-%

Stockpunkt + 18 °C

Schwefelgehalt 5,5 Gew.-%

Die russarne Verbrennung dieses additivfreien Rückstandsöles war nur mit sehr grossem Luftüberschuss und genau regulierbaren Brennern, meist mit Wasserdampf-Einspritzung möglich.

Es wurden diesem schweren Rückstandsöl 100 ppm Mangan (aus Mangannaphthenat) sowie

5 durch Flammhydrolyse von Siliziumtetrachlorid gewonnenes Siliziumdloxyd mit einer Oberfläche nach BET von ca. 200 (Aerosil 200) in einer Menge von 50 ppm plus Aluminiumoxyd mit einer Oberfläche nach BET von ca. 100 (Aluminiumoxyd-C) ebenfalls in einer Menge von 50 ppm zugegeben.

10 Die russarne Verbrennung in normalen Industriebrennern war bei Luftzahlen von 1,2 und darunter ohne Schwierigkeiten möglich, wenn das vorstehend additivierte Rückstandsöl zum Einsatz gelangte.

15 Die an der Oberfläche der hochdispersen Kieselsäure befindlichen Silanolgruppen sowie analoge Aluminiumhydroxyde beim hochdispersen Aluminiumoxyd dürften für die Polymerisationsinhibition bei Temperaturen von über 300 °C verantwortlich sein, während das Mangan die Verbrennung von Kohlenstoff bzw. kohlenstoffangereicherten Partikeln in der kälteren Zone der Verbrennung katalytisch begünstigt haben dürfte. Es zeigt sich damit, dass die anorganischen Polymerisationsinhibitoren gemäss Erfindung für vorliegende Zwecke ebenfalls vorteilhaft eingesetzt werden können.

Patentansprüche

30 1. Zusatz mit verbrennungsfördernder und russhemender Wirkung zu Heizölen, Diesalkraftstoffen und sonstigen flüssigen Brenn- und Treibstoffen, insbesondere mit Siedeende bei Normaldruck von über 300 °C, wobei der Zusatz ein oder mehrere verbrennungskatalytisch wirksame öllösliche und/oder öldispersierbare Verbindungen von Übergangsmetallen wie Eisen, Mangan, Molybdän, Kobalt, Nickel oder Kupfer, und/oder Erdalkalien, und ein oder mehrere Inhibitoren gegen Polymerisation und Oxidation von Kohlenwasserstoffen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die verbrennungskatalytisch wirksamen öllöslichen und/oder öldispersierbaren Verbindungen von Erdalkalien solche des Calciums, Strontiums und/oder Bariums sind und dass als Inhibitor ein Oxidations- und Polymerisationsinhibitor auf Basis sterisch behinderter hitzestabiler Alkylphenole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 280 oder auf Basis N-Phenylnapthylamin (Molgewicht 219) enthalten ist, wobei der Inhibitor eine Hitzebeständigkeit aufweist, so dass er infolge seines Dampfdruckes und/oder seiner Zersetzungstemperatur zumindest kurzzeitig bei Normaldruck Temperaturen von 300 °C und darüber ohne Verlust seiner polymerisationshindernden Wirkung aussetzbar ist.

35 2. Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis Metall : Inhibitor = 1 : 0,1 bis 10.

40 3. Flüssige Brenn- und Treibstoffe, insbesondere solche mit Siedeende bei Normaldruck von über 300 °C, wie Heizöle und Diesalkraftstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Zusatz gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 enthalten.

45 4. Flüssige Brenn- und Treibstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallgehalt 0,1 bis 1000 Gewichtsteile per Million

Gewichtsteilen der genannten Brenn- und Treibstoffe beträgt.

Claims

1. Additive with a combustion-promoting and soot-inhibiting action for fuel oils, diesel motor fuels and other liquid burner fuels and motor fuels, especially those having a final boiling point above 300°C under normal pressure, the additive containing one or more oil-soluble and/or oil-dispersible compounds, which are active in catalysing combustion, of transition metals, such as iron, manganese, molybdenum, cobalt, nickel or copper, and/or alkaline earth metals and one or more inhibitors of polymerization and oxidation of hydrocarbons, characterized in that the oil-soluble and/or oil-dispersible compounds, which are active in catalysing combustion, of alkaline earth metals are those of calcium, strontium and/or barium and that the inhibitor present is an oxidation and polymerization inhibitor based on sterically hindered, heat-stable alkylphenols of an average molecular weight of 280 or based on N-phenylnaphthylamine (molecular weight 219), the inhibitor having such a heat stability that, as a result of its vapour pressure and/or its decomposition temperature, it can be exposed at least for short periods under normal pressure to temperatures of 300°C and higher without loss of its polymerization-inhibiting action.
2. Additive according to Claim 1, characterized in that the metal : inhibitor weight ratio is 1 : 0.1 to 10.
3. Liquid burner fuels and motor fuels, especially those having a final boiling point above 300°C under normal pressure, such as fuel oils and diesel motor fuels, characterized in that they contain an additive according to one of Claims 1 or 2.
4. Liquid burner fuels and motor fuels according to Claim 3, characterized in that the metal content is 0.1 to 1000 parts by weight per million parts by weight of the said burner fuels and motor fuels.

Revendications

1. Additif ayant une action favorisant la combustion et inhibant la formation de noir de carbone, pour fuels, carburants Diesel et autres combustibles et carburants liquides, en particulier ceux ayant un point final de distillation sous la pression normale de plus de 300 °C, l'additif contenant un ou plusieurs composés de métaux de transition tels que fer, manganèse, molybdène, cobalt, nickel ou cuivre et/ou de métaux alcalino-terreux, solubles et/ou dispersables dans les huiles, ayant une action de catalyse de la combustion, et un ou plusieurs inhibiteurs contre la polymérisation et l'oxydation des hydrocarbures, caractérisé par le fait que les composés de métaux alcalino-terreux, solubles et/ou dispersables dans les huiles, ayant une action de catalyse de la combustion, sont des composés du calcium, du strontium et/ou du baryum et par le fait que l'additif contient comme inhibiteur un inhibiteur d'oxydation et de polymérisation à base d'alkylphénols thermostables stériquement encombrés, ayant une masse moléculaire moyenne de 280, ou à base de N-phenyl-naphthylamine (masse moléculaire 219), l'inhibiteur présentant une stabilité thermique, de telle sorte qu'il peut être exposé au moins pendant une courte durée, en raison de sa tension de vapeur et/ou de sa température de décomposition, sous la pression normale, à des températures de 300 °C et davantage sans perte de son action d'inhibition de la polymérisation.
2. Additif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport pondéral métal : inhibiteur est de 1 : 0,1 à 10.
3. Combustibles et carburants liquides, en particulier ayant un point final de distillation sous la pression normale de plus de 300 °C, tels que fuels et carburants Diesel, caractérisés par le fait qu'ils contiennent un additif selon l'une des revendications 1 ou 2.
4. Combustibles et carburants liquides selon la revendication 3, caractérisés par le fait que la teneur en métal est de 0,1 à 1000 parties en poids par million de parties en poids de ces combustibles et carburants.

50

55

60

65

8